

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
30. Oktober 2003 (30.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/089377 A1**

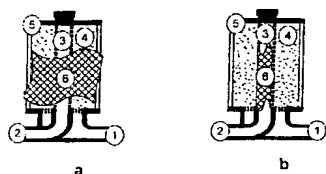
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C02F 1/50** (74) Anwalt: **MAMMEL, Ulrike**; Mammel und Maser, Tilsiter Str. 3, 71065 Sindelfingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03917** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
17. April 2003 (17.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 17 649.3 19. April 2002 (19.04.2002) **DE** (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
- (71) Anmelder und  
(72) Erfinder: **STADELMANN, Heinz, W.** [DE/DE]; Turmstrasse 13, 72770 Reutlingen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **STERILISATION SYSTEM, ESPECIALLY FOR STERILISING DRINKING WATER AND INDUSTRIAL WATER AND THE PRODUCTION AND USE OF SAID STERILISATION SYSTEM**

(54) Bezeichnung: **ENTKEIMUNGSSYSTEM, INSBESONDERE ZUR ENTKEIMUNG VON TRINK- UND BRAUCHWASSER SOWIE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DES ENTKEIMUNGSSYSTEMS**

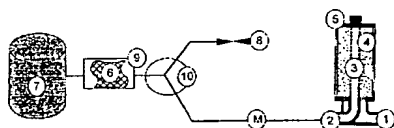
A Einsatz-Beispiele



- 1 Zufuhr: Stadt-, Brunnen- u. Oberflächenwasser  
2 Abfluss gereinigtes Wasser  
3 Sammelkanal gereinigtes Wasser  
4 Filtermedium  
5 Filtergehäuse  
6 Silbergewebe oder -wolfe  
7 Speichertank  
8 Entnahmestelle  
9 Filterkartusche  
10 Dreiweghahn  
11 Modifizier, wenn Filtermedium = Umkehrosmosemembran - optional

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a sterilisation system, especially for sterilising drinking water and water for industrial use. The precious metal surface of a base material containing precious metal is initially oxidised in an acidic solution and subsequently treated in an aqueous saline solution. The invention also relates to a sterilisation system and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Entkeimungssystems, insbesondere zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, wobei die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zunächst in einer sauren Lösung oxidiert und anschließend in einer wässrigen Salzlösung behandelt wird. Die Erfindung betrifft auch ein System zu Entkeimung und die Verwendungen des Entkeimungssystems.



- A EXAMPLES OF USE  
1 INLET: PUBLIC WATER, WELL WATER AND SURFACE WATER  
2 OUTLET: PURIFIED WATER  
3 COLLECTING CHANNEL FOR PURIFIED WATER  
4 FILTER MEDIUM  
5 FILTER HOUSING  
6 SILVER CLOTH OR WOOL  
7 STORAGE TANK  
8 POINT OF REMOVAL  
9 FILTER CARTRIDGE  
10 THREE-WAY FAUCET  
11 MODIFIER IF THE FILTER MEDIUM IS A REVERSE OSMOSIS MEMBRANE - OPTION

WO 03/089377 A1

WO 03/089377 A1



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Entkeimungssystem, insbesondere zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser sowie Herstellung und Verwendung des Entkeimungssystems**

Mikrobiologisch belastetes Trinkwasser kann beim Genuss zu schweren Erkrankungen führen. Um dies zu verhindern, wird Trinkwasser durch entsprechende physikalisch-chemische Prozesse aufbereitet. Um einen nachhaltigen Schutz gegen Rückverkeimung zu gewährleisten, wird dem aufbereiteten Trinkwasser zum Beispiel Chlor zugesetzt.

Lässt man Trinkwasser über längere Zeit stehen oder bereitet man das von den Versorgern über das öffentliche Leitungsnetz zur Verfügung gestellte Trinkwasser durch Aktivkohlefilterung oder durch umgekehrte Osmose am point of use zur Geschmacksverbesserung oder zur weiteren Reduktion unerwünschter Inhaltsstoffe nachträglich auf, dann geht dieser Rückverkeimungsschutz durch die Entfernung des im Wasser befind-

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

lichen Chlors verloren. So ist bekannt, dass die vorwiegend im häuslichen Bereich eingesetzten Filtersysteme zur Trinkwassernachbehandlung innerhalb kurzer Zeit derart verkeimen, dass zum Beispiel die Richtwerte der Trinkwasserverordnung deutlich überschritten werden und dieses Wasser aus mikrobiologischen Gründen für den menschlichen Verzehr somit ungeeignet ist. Gleiches gilt für in Tanks abgefülltes Trinkwasser (zum Beispiel Wohnmobile) oder für Luftbefeuchter und Klimaanlage, wo sich oft innerhalb weniger Tage eine starke Verkeimung beobachten lässt.

Diese Keime werden beim Trinken aufgenommen oder mit dem verdunsteten Wasser freigesetzt. Im letzteren Fall kann das zum sogenannten Befeuchterfieber führen. Setzt man als Verkeimungsschutz biozide Wirkstoffe zu, dann werden diese beim Trinken oder über die Atmung aufgenommen. Dies kann ernsthafte Erkrankungen zur Folge haben.

In geschlossenen Systemen wie Tanks, Leitungssystemen oder Wasserbetten verändert sich aufgrund einsetzender mikrobiologischer Aktivitäten die Wasserqualität. Das Wasser riecht muffig, die in Wasserbetten beobachtete Gasentwicklung macht einen regelmäßigen Austausch des Wassers erforderlich.

Weiterhin kritisch sind Warmwasserbehälter, Duschköpfe oder einfache Untertischboiler, in denen sich aufgrund der erhöhten Temperatur besonders gefährliche, thermotolerante Keimbelastungen entwickeln können.

Hygienisch einwandfreies Trinkwasser ist eines der dringendsten Probleme der Entwicklungsländer. Die in der "Ersten Welt" eingesetzten Technologien zur Trinkwasserdesinfektion sind teuer und müssen laufend gewartet und kontrolliert werden, um eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherzustellen. Die aufwendige Steuer-, Mess- und Regeltechnik ist zudem nur von qualifiziertem Fachpersonal beherrschbar. Kostengünstig können diese Anlagen nur als zentrale An-

lage betrieben werden, was eine entsprechende Infrastruktur voraussetzt. Diese Voraussetzungen sind in der "Dritten Welt" nicht gegeben.

Für die „Dritte Welt“ müssten vielmehr Entkeimungsverfahren bereitgestellt werden, die über lange Zeiträume (Jahre) wartungsfrei eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherstellen.

Bei den bislang eingesetzten Technologien wird eine zuverlässige Entkeimung nur dann erreicht, wenn eine kontinuierliche Überwachung der relevanten Betriebsparameter erfolgt, gleichzeitig eine permanente Betreuung durch qualifiziertes Fachpersonal gewährleistet ist und man über eine funktionierende Infrastruktur - Leitungsnetz - verfügt. Diese Voraussetzungen sind insbesondere in der „Dritten Welt“ und im häuslichen Bereich nicht oder nur unvollständig gegeben. Die hohen Kosten und/oder der Mangel an qualifiziertem Personal sprechen hier dagegen.

Aufgrund der oben geschilderten Probleme ist das Trinkwasser in großen Teilen der so genannten "Dritten Welt" erheblich mikrobiell belastet.

Im häuslichen Bereich („Erste Welt“) werden verschiedene Nachbehandlungsanlagen eingesetzt, die auf photochemischer Behandlung des Wassers (UV-Desinfektion) oder chemischen Zusätzen, beispielsweise Silberverbindungen, basieren.

Eine Desinfektion mit UV-Licht findet jedoch nur während des Bestrahlungsvorgangs selbst statt, so dass keine „Depot-Wirkung“ besteht. Darüber hinaus führt die Bestrahlung mit UV-Licht zur unkontrollierten photochemischen Veränderung der Wasserinhaltsstoffe, was unerwünscht ist.

Neben der UV-Desinfektion sind auch verschiedene Entkeimungsverfahren auf Silberbasis bekannt.

Die WO 82/03381 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zur Keimfreihaltung von Wässern und wässrigen Lösungen, bei

dem eine in Wasser schwerlösliche, die Entwicklung von Keimen verhin-  
dernde Metallverbindung wie beispielsweise AgCl mit oder ohne Träger-  
substanzen unter einem Druck von mindestens 8.000 kg/cm<sup>2</sup> verformt  
wird. Anschließend wird die Metallverbindung durch Beimengung leicht-  
löslicher Salze, durch thermische oder chemische Behandlung aktiviert.

Als Formkörper werden Presslinge, in eine Kunststoffmembran einge-  
schweißte Silberverbindungen oder auf einem inerten Träger, zum Bei-  
spiel Silber-, Gold- oder Platindraht, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid  
aufgeschmolzene Metallverbindungen eingesetzt.

Die gewünschte Keimfreiheit wird bei diesen in geschlossenen Systemen  
eingesetzten Formkörpern, die 0,1 bis 1,0 mg Silber/l freisetzen, durch  
einen Silberüberschuss erreicht. Diese Silberwerte liegen weit über der  
derzeit zulässigen Silberkonzentration von 0,01 mg/l (allgemeiner Wert  
EU-Richtlinie, Trinkwasser-Verordnung (TVO), beziehungsweise 0,08  
mg/l (TVO bei Behandlung mit Silber)) und überschreiten teilweise selbst  
die zulässigen Silberwerte in Abwässern, die derzeit, abhängig von In-  
dustriezweig, bei 0,1, 0,5 beziehungsweise 0,7 mg/l liegen.

Nachteilig an diesen Formkörpern ist weiterhin neben der aufwendigen  
Herstellung unter Druck, dass diese Formkörper nur in geschlossenen  
Systemen einsetzbar sind und nach Öffnen des Systems nachdosiert  
werden muss. Die in dieser Druckschrift vorgeschlagenen Aluminiumver-  
bindungen als Trägermaterialien sind zudem hinsichtlich der Freisetzung  
von Al<sup>3+</sup>-Ionen bedenklich, da sie toxikologisch relevant sein können.  
Auch können die aus dieser Druckschrift bekannten Formkörper nicht zur  
Keimfreihaltung von Wässern und wässrigen Lösungen eingesetzt wer-  
den, die unedlere Metalle als Silber enthalten und müssen im Dunkeln  
aufbewahrt werden.

Die oben beschriebenen Probleme mit der Überschreitung der zulässigen  
Silberionenkonzentrationen, dem unkontrollierten Freisetzen von Silberi-  
onen und dem Erfordernis der Nachdosierung treten darüber hinaus auch  
in dem aus dem Stand der Technik zur Entkeimung bekannten Zutropfen

von Silbersalzlösungen oder dem Einsatz von mit Silberionen beschichteter Aktivkohle oder den Silberionen umfassenden Ionenaustauschern auf.

Aus der DE 712 792 sind Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen gesteigerter oligodynamischer Wirksamkeit bekannt, bei welchen angeätzte Edelmetalle zur Sterilisation verwendet werden. Das Ätzen erfolgt unter vergleichsweise milden Bedingungen in Wasserstoffperoxidlösung, Hypochloridlösung oder elektrolytisch mit geringen Stromdichten, um die Edelmetalloberfläche aufzurauen. Die Behandlung mit diesen Ätzmitteln dient dazu, im wesentlichen an der Edelmetalloberfläche adsorbierte organische Moleküle zu entfernen. Der angeätzte Grundkörper wird anschließend direkt zur Sterilisation eingesetzt.

Aus der DE 2 307 345 ist bekannt, zur Desinfektion von Wasser einen Filterkörper aus Kupfernetz, der stellenweise versilbert ist, einzusetzen.

Aus der DE 100 29 082 ist weiterhin ein Verfahren zur Entkeimung von Trinkwasser und Brauchwasser durch aktivierte Edelmetalle bekannt, bei dem ein Edelmetall in einem ersten Schritt zur Entfernung von Passivierungsschichten angeätzt und anschließend in einer nicht näher bezeichneten Salzlösung aktiviert wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Entkeimungssysteme bereitzustellen, die einfach herstellbar und umweltfreundlich sind sowie über lange Zeiträume (Jahre) wartungsfrei direkt am point of use eine zuverlässige Entkeimung des Trink- und Brauchwassers sicherstellen und ein Verfahren zur Herstellung und Verwendungen dieser Entkeimungssysteme anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1, 10 und 20 gelöst.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Entkeimungssystems wird die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zu-

nächst in einer sauren Lösung oxidiert und direkt anschließend oder nach Abspülen mit Wasser in einer wässrigen Salzlösung behandelt. Durch die Behandlung mit der wässrigen Salzlösung werden in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Anionen in der wässrigen Salzlösung schwerlösliche Edelmetallsalze oder ein Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte auf der Edelmetalloberfläche gebildet, die direkt auf dem Edelmetallmaterial aufgewachsen sind. Hierdurch werden wesentliche Vorteile erreicht:

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem ist selbsterneuernd, da die bei der Entkeimung an das Wasser abgegebenen Edelmetallionen aus der Oberfläche direkt aus dem Kernmaterial nachgeliefert werden.

Zwischen Kernmaterial und Edelmetallsalz-Oberfläche existiert keine Grenzschicht. Die Erneuerung verbrauchter Edelmetallionen aus dem Kernmaterial ist somit nicht kinetisch gehemmt, so dass eine hinreichend schnelle Nachlieferung durch das Redox-System Edelmetall/Edelmetallion gewährleistet ist. Der zur Oxidation notwendige Sauerstoff kann dank der mikroporösen, amorphen Oberfläche ungehindert an die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Grenzfläche diffundieren.

Die Edelmetallsalz-Oberfläche ist extrem groß und weist mit amorphen und kristallinen Bereichen Regionen unterschiedlicher Aktivität auf. Die kristallinen und amorphen Edelmetallsalze stehen im direkten Kontakt zueinander und im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche, so dass sich insgesamt folgende Regionen unterschiedlicher Redoxaktivität und Löslichkeit ausbilden:

- i) über Poren der amorphen Schicht zugängliche reine Silberoberfläche,
- ii) amorphe Edelmetallsalzschrift,
- iii) kristalline Edelmetallsalzschrift,



- iv) Kontaktzone Silber - amorphe Edelmetallsalzschrift,
- v) Kontaktzone Silber - kristalline Edelmetallsalzschrift und
- vi) Kontaktzone amorphe Edelmetallsalzschrift - kristalline Edelmetallsalzschrift,
- vii) Kontaktzone Silber - amorphe Edelmetallsalzschrift - kristalline Edelmetallsalzschrift,

also ein-, zwei- beziehungsweise dreiphasige Gebiete, deren Verhältnis sich durch die Herstellungsbedingungen steuern lässt.

Befindet sich das erfindungsgemäße Entkeimungssystem in dem zu entkeimenden Wasser, so stellt sich ein Gleichgewicht der Edelmetallionen im Wasser und auf der Oberfläche ein. Die gelösten Ionen üben einen „Druck“ auf die Ionen der Oberfläche aus und verhindern somit, dass diese ebenfalls in Lösung gehen. Bei der Entnahme von Wasser und dem dadurch im allgemeinen bedingten Zustrom von frischem Wasser im offenen System ändert sich die Edelmetallionenkonzentration und damit der „Druck“ auf die Ionen der Oberfläche. Diese gehen so lange in Lösung, bis die ursprüngliche Konzentration wieder hergestellt ist. Die Verluste von Edelmetallionen an der Oberfläche werden durch das Edelmetall-Basismaterial ausgeglichen.

Durch das Redox-System Edelmetall/Edelmetallsalz (kinetisch nicht gehemmt) ist das System, auch bei Einsatz von Silbersalzen, gegen Belichtung und unedlere Metallionen als das betreffende Edelmetallsalz unempfindlich.

Als Basismaterial kommen Edelmetalle beziehungsweise Edelmetalllegierung auf Silber-, Kupfer- und Goldbasis in Form massiver Körper, Drähte, Metallwollen, verwobener oder gestrickter Drähte beziehungsweise Edelmetalldraht/Kunststoff- und/oder Edelmetalldraht/Kohlefaserfaden-Mischgewebe oder mit diesen Edelmetallen beschichtete Träger, Edelmetalle

tallpulver, Edelmetallpulver umfassende Formkörper sowie Edelmetallpulver umfassende Beschichtungen in Frage.

Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Silber als Edelmetall erwiesen.

Weiterhin ist möglich, als Basismaterial Edelmetallpulver einzusetzen. Die Edelmetallpulver, insbesondere Silberpulver, können Korngrößen vom Nanometerbereich bis in den Korngrößenbereich von Pulverlacken aufweisen, bevorzugt sind Korngrößen im Bereich von etwa 1 bis 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von etwa 10 bis 90  $\mu\text{m}$ .

Die Oxidation der Edelmetalloberfläche erfolgt in einer sauren, vorzugsweise Wasser umfassenden Lösung. Vorzugsweise umfasst die Oxidationslösung oxidierende anorganische oder organische Säuren und/oder Mischungen oxidierender anorganischer oder organischer Säuren.

Vorzugsweise umfassen die Säuren Schwefel in der Oxidationsstufe + 6, Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5, die Halogene Chlor, Brom und Iod in der Oxidationsstufe + 5 oder + 7, Bor in der Oxidationsstufe + 3 und/oder Sauerstoff in der Oxidationsstufe - 1 oder - 2.

Auch der Einsatz von wässrigen Lösungen mit wasserlöslichen stark oxidierenden Substanzen und Säuren ist möglich.

Der pH-Wert der Oxidationslösung sollte vorzugsweise kleiner 1 sein.

Die chemische Zusammensetzung der sauren Oxidationslösung und die Oxidationsbedingungen sind von der Art der eingesetzten Edelmetalle abhängig. In Abhängigkeit von dem jeweiligen Oxidationsmittel kann bereits bei Raumtemperatur die gewünschte Oxidation des Edelmetalls erzielt werden. Die Säuren beziehungsweise Oxidationsmittel werden vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 0,1 Gew.% und einer konzentrierten Lösung, besonders bevorzugt in einer 25 bis 30 Gew.% Lö-

sung bei Edelmetalldrähten und 10 bis 18 Gew.% bei Edelmetallpulvern, eingesetzt.

Durch die Oxidation der Edelmetalloberfläche wird nicht nur die elementare Edelmetalloberfläche unter Bildung positiv geladener Edelmetallionen umgewandelt, sondern es werden auch vorhandene Passivierungsschichten und organische Verunreinigungen entfernt.

Als Gegenionen der Edelmetallionen auf der Oberfläche dienen zunächst im wesentlichen die Anionen der Säuren beziehungsweise die Oxoanionen der Oxidationsmittel. Diese Gegenionen werden dann entsprechend der Zusammensetzung des Salzbad und dem gegebenenfalls vorangehenden Spülen mit Wasser unter Bildung schwerlöslicher Edelmetallsalze oder einem Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte durch die Anionen der Salzlösung ersetzt.

Um die Oxidation des Edelmetalls auf den Oberflächenbereich zu begrenzen, Edelmetallverluste zu vermeiden und die mechanische Stabilität zu erhalten, wird die Verweildauer im Oxidationsbad auf wenige Sekunden bis Minuten beschränkt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Oxidationsprozess anschließend schlagartig durch Eintauchen oder Spülen mit neutralem, Oxidationsmittel freiem Leitungswasser bei Raumtemperatur zu unterbrechen. Durch das Spülen beziehungsweise Eintauchen in Leitungswasser wird nicht nur die Oxidation unterbrochen, sondern die durch die Oxidation gebildeten leichtlöslichen Edelmetallsalze werden auch wenigstens teilweise durch die in dem Leitungswasser enthaltenen Hydroxid- und Carbonationen in Edelmetallhydroxide, -oxide und/oder -carbonate umgewandelt. Auch werden Kosten im Zusammenhang mit der Verunreinigung der Salzlösung durch Einschleppen der Oxidationslösung vermieden.

Nach dem Spülen mit Leitungswasser oder direkt nach der Behandlung des Basismaterials in dem Oxidationsmittel wird das an der Edelmetalloberfläche oxidierte Basismaterial in eine Salzlösung getaucht.

Die Salzlösung kann verschiedenartige Anionen enthalten. Vorzugsweise werden die Anionen der Salzlösung aus der Gruppe der Chloride, Bromide, Iodide, Carbonate, Hydroxide, Phosphate, Sulfate, Acetate, Borate, Tetraborate, Perborate, Chlorate, Perchlorate, Citrate, Fluoride, Iodate, Paraperiodate, Bromate, Perbromate, Permanganate, Percarbonate, Persulfate, Oxalate und/oder Tartrate ausgewählt, wobei Salzlösungen, die Chloride und/oder Bromide umfassen, besonders bevorzugt sind. Durch die Art und die Konzentrationsverhältnisse der betreffenden Anionen in der Salzlösung können die Kinetik und die thermodynamischen Eigenschaften des Entkeimungssystems an die Eigenschaften der zu entkeimenden Wässer und deren Wasserhärte angepasst werden. Zur Entkeimung von Wasser aus Osmoseanlagen hat es sich beispielsweise als vorteilhaft erwiesen, bromidhaltige Salzlösungen einzusetzen.

Ebenfalls ist möglich, solche Anione einzusetzen, die zur Bildung pharmakologisch wirksamer Silberverbindungen führen wie zum Beispiel Silbersulfadiazin.

Durch die Behandlung der oxidierten Edelmetalloberfläche mit der Salzlösung wird direkt auf der elementaren Silberdrahtoberfläche eine hochporöse, amorphe Edelmetallsalzschiicht im subμ-Bereich gebildet, aus der, inhomogen verteilt, kristalline, bis auf den Silberdraht hinabreichende Bereiche herauswachsen.

Als Kationen können in der Salzlösung beispielsweise Alkali- oder Erdalkalitionen eingesetzt werden. Auf den Einsatz von Ammoniumverbindungen als Kationen und Sulfidionen als Anionen sollte sowohl in der Salzlösung, als auch in der Oxidationslösung verzichtet werden, da diese die Edelmetallionen komplexieren beziehungsweise blockieren.

Die Verweilzeit im Salzbad beträgt wenige Minuten bis einige Tage.

Um eine rasche Bildung der gewünschten schwerlöslichen Edelmetallsalze oder des Gemischs von Edelmetallsalzen mit unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt auf der Oberfläche zu erreichen, empfiehlt es sich, die

gewünschten Anionen in der Salzlösung in hohen Konzentrationen bereitzustellen, das heißt, in Wasser leichtlösliche Salze in hoher Konzentration, gegebenenfalls gar in gesättigter Lösung, einzusetzen. Auf jeden Fall sollte die Gesamtsalzkonzentration wenigstens 0,1 Gew.% betragen. Nach Entnahme des Systems aus dem Salzbad ist es zur Entkeimung einsatzbereit.

Vorzugsweise sollte die Behandlung in der sauren Lösung das Abschrecken mit Leitungswasser und/oder die Behandlung in der Salzlösung bei einer Temperatur zwischen 10° und 130° C, vorzugsweise bei weniger als 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C  $\pm$  5° C, erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Behandlung der Edelmetalle beziehungsweise Edelmetallionen-Oberfläche stellt sich in dem zu entkeimenden Wasser über die Wechselwirkung der Edelmetallsalze auf der Oberfläche und den im Wasser befindlichen Gegenionen selbstständig die jeweilige Gleichgewichtskonzentration ein. Das Entkeimungssystem ist somit selbstregulierend.

Über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche, also über den jeweiligen Anteil der unterschiedlich schwer löslichen Edelmetallverbindungen auf der Oberfläche, lässt sich darüber hinaus die maximal abgegebene Edelmetallmenge so einjustieren, dass die gültigen Grenzwerte sicher eingehalten werden. Das Entkeimungssystem lässt sich somit an unterschiedliche Wasserqualitäten und Grenzwerte adaptieren.

Das Trägermaterial übernimmt nicht nur mechanische Aufgaben. Es ist vielmehr auch Wirkstoff-Depot. Aufgrund der hohen Edelmetallmenge im Bulk lassen sich so problemlos Standzeiten von mehreren Jahren bei gleichbleibender Wirkung erzielen, so dass eine Langzeitdepotwirkung erreicht wird.

Dadurch, dass das erfindungsgemäße System das Redoxpaar Edelmetall/Edelmetallion, insbesondere Ag/Ag<sup>+</sup> mit dem Edelmetall, insbesondere Silber, im Überschuss bereitstellt, ist das System weitgehend un-

empfindlich gegen oxidierende oder reduzierende Substanzen und gegen Belichtung.

Im allgemeinen liegt die Temperatur der sauren Lösung, der Salzlösung und des Leitungswassers bei der Behandlung zwischen 10° C und 130° C, vorzugsweise bei höchstens 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C  $\pm$  5° C.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird als Basismaterial ein Gestrick, Gewirk oder Gewebe aus Edelmetallfäden mit Kohlenstofffäden oder Kunststofffäden eingesetzt. Das Edelmetall-Kunststoff-Gewebe, -Gestrick oder -Gewirk wird nach dem Strick- oder Webvorgang thermisch in Kohlenstoff umgewandelt. Diese Edelmetall/Kohlenstoff-Basismaterialien wirken nicht nur antimikrobiell, sondern auch adsorptiv. Somit ist es möglich, gleichzeitig auch Giftstoffe zu adsorbieren beziehungsweise durch die Verwendung anders gearteter Funktionsfäden noch weitere Eigenschaften, etwa sensorische Eigenschaften, in das Entkeimungssystem einzubauen. Beispielsweise könnte es sich bei solchen Funktionsfäden um speziell beschichtete Kunststofffäden handeln, die auf biologische oder chemische Kenngrößen reagieren, wie etwa Immunoassays.

Die erfindungsgemäßen Gestricke, Gewirke oder Gewebe können nicht nur zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, sondern beispielsweise auch in Funktionstextilien, Verbandmaterialien, Filtergeweben, als Keimbarriere, in der Haushaltshygiene oder in Ionengeneratoren, in Kühlschmiermitteln oder der Umwelttechnik eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß behandelten Silberdrähte beziehungsweise -fäden können in einer weiteren Ausführungsform auch in Form eines Geflechtes eingesetzt werden, beispielsweise in Perlatoren, zum Schutz von Oberflächen, für Keimbarrieren oder in Ionengeneratoren.

Eine ungeheure Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus dem Einsatz der erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver, insbesondere der behandelten Silberpulver.

Diese Pulver können beispielsweise in aus der Kunststofftechnik der, Oberflächentechnik oder der Pulvertechnologie bekannten Verfahren verarbeitet werden:

So ist es beispielsweise möglich, die erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver in eine Kunststoffmatrix einzubetten (Blends, Co-Extrusion, Co-Laminierung). Auch können die erfindungsgemäßen Pulver zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt werden, beispielsweise um das Material zu schützen, zu entkeimen oder von Keimen freizuhalten. Die Beschichtung kann beispielsweise durch Tauchen, Sprühen oder Pulverlackierung erfolgen.

Die erfindungsgemäß behandelten Pulver können als solche oder als Gemisch mit metallischen Pulvern oder nichtmetallischen Pulvern geformt werden, um einen porösen antimikrobiellen Formkörper bereitzustellen. Als nichtmetallische Pulver können beispielsweise Aktivkohle, Zeolithe, Silicagel etc. eingesetzt werden. Die Formgebung kann mit bekannten Pressverfahren wie CIP oder HIP oder Schlickerguss etc. erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Pulverbeschichtungen können beispielsweise auf Arbeitsflächen, Schneidbrettern, Campinggeschirr, Haushaltsgeräten etc. eingesetzt werden. Auch Zu- und Abluftrohre in Klima- und Lüftungsanlagen, die vorzugsweise pulverbeschichtet sind, können durch die erfindungsgemäße Oberflächenbeschichtung frei von Keimen gehalten werden. Keimbildung resultiert in diesen Systemen im Allgemeinen infolge der Kondenswasserbildung.

Weitere Einsatzmöglichkeiten sind Folien, zum Beispiel Lebensmittelfolien beziehungsweise -verpackungen, die mit einer Schicht des erfin-

dungsgemäß behandelten Pulvers überzogen werden, beispielsweise durch Co-Extrusion oder Laminieren.

Auch lassen sich Drähte, Garne oder Fäden, aber auch Schäume mit dem erfindungsgemäß behandelten Pulver beispielsweise durch Co-Extrusion oder Tauchen beschichten oder imprägnieren. Die beschichteten Fäden ergeben gegenüber dem erfindungsgemäßen Gewebe gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform einen besseren Tragekomfort beziehungsweise eine bessere Dosierung der benötigten Silbermenge, insbesondere für Kurzzeitanwendungen.

Prinzipiell ist es möglich, alle denkbaren Geometrien und Materialien mit dem erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver, insbesondere durch Tauchen, zu beschichten. So können Verbände, Windeln, Monatsbinden mit einer die erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulver umfassenden Suspension getränkt oder imprägniert werden. Auch können erfindungsgemäß behandelte Edelmetallpulver umfassende Sinterkörper bereitgestellt werden.

Für offene, nässende oder Brandwunden können zum Beispiel dampfdurchlässige Folien aus Fluorkohlenwasserstoffen oder anderen Materialien, die nicht mit der Wunde verkleben, mit dem erfindungsgemäß behandelten Edelmetallpulvern antiseptisch überzogen werden.

Die porösen Formkörper aus dem erfindungsgemäß behandelten Pulver oder die Pulver mit Zusätzen von Metall – oder Nichtmetallpulvern können in Perlatoren oder als Metallfilter eingesetzt werden. Auch ist eine Anwendung in Antifouling-Lacken, Holzschutz- und Antischimmelfarben möglich.

Aus dem weiteren Einsatzgebiet der Medizintechnologie seien nur beispielhaft die Oberflächenbeschichtungen medizinischer Geräte wie Katheder, Infusionsnadeln, mit Blut in Kontakt kommende Flächen (Blutwäsche) genannt, die mit dem erfindungsgemäß behandelten Basismate-



rial in Form von Pulvern oder Drähten antimikrobiell ausgerüstet werden können.

Mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem ist es möglich, Trink- und Brauchwasser sowie andere wasserbasierende Systeme mit geringem Aufwand zuverlässig zu entkeimen beziehungsweise nachhaltig vor Rückverkeimung zu schützen. Durch die erfindungsgemäße Oberflächenbeschaffenheit wird erreicht, dass nur minimale Edelmetall-, insbesondere Silberionenkonzentrationen, benötigt werden. So werden die geltenden Richtwerte sicher eingehalten. Die Einstellung dieser geringen, aber zur zuverlässigen Wirkung ausreichenden Konzentrationen erfolgt automatisch über chemische Gleichgewichtseinstellungen. Die Absolutmenge an eingesetztem Material bestimmt die Standzeit, die deutlich über einem bis mehrere Jahre liegt. Durch die Selbstregulierung und -erneuerung kann auf den Einsatz einer Mess-, Steuer- und Regeltechnik verzichtet werden.

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem kann an jeder beliebigen Stelle in den Wasserkreislauf eingebracht werden. Verschiedene typische Anwendungen des erfindungsgemäßen Entkeimungssystems sind in den nachfolgenden Figuren 1 bis 3 dargestellt. Es zeigen:

- Figur 1 eine schematische Darstellung von Hausanlagen und Wasserfiltern mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem,
- Figur 2 Anwendungsbeispiele in einem geschlossenen und quasigeschlossenen System und
- Figur 3 Anwendungsbeispiele für die „Dritte Welt“.

Das Material selbst befindet sich entweder in separaten Kartuschen, die über übliche Verbindungstechnologien in die Leitung integriert werden oder es befindet sich direkt in den Filtern oder in den Tanks. Als Basis-material wird, abhängig vom geplanten Einsatz, bevorzugt Silberdraht,

Silberwolle beziehungsweise ein mit Silberdraht durchwobenes Kunststoffgewebe eingesetzt.

Dieses erfindungsgemäße Entkeimungssystem kann beispielsweise in Hausanlagen zur Nachbehandlung von Stadtwasser, zur Entkeimung von Luftbefeuchtern, Warmwasser- und Tanksystemen oder geschlossenen Systemen zur dezentralen Trinkwasser-Desinfektion in der „Dritten Welt“, aber auch in der Medizintechnik oder zur Konservierung von Emulsionen oder Dispersionen auf Wasserbasis oder im Bereich der Haushalts- und Lebensmittelhygiene eingesetzt werden:

**a) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe bzw. Silberwollen in Hausanlagen zur Nachbehandlung von Stadtwasser**

Aktivkohlefilter oder sogenannte Umkehrosmoseanlagen für den häuslichen Bereich entfernen prinzipbedingt das zum Schutz gegen Rückverkeimung eingesetzte Chlor. Das führt dazu, dass die Filter in kurzer Zeit von Mikroorganismen besiedelt werden, welche zu einer starken bakteriologischen Belastungen des Trinkwassers führen. Um dies zu verhindern, kann ein erfindungsgemäßes Entkeimungssystem, beispielsweise Silbergewebe oder -wolle oder Silber/Kunststoffgewebe um das Filtermedium (4) (Filtermembran (Umkehrosmose) beispielsweise den Filterblock (gepresste Aktivkohleblöcke)) gewickelt werden, was eine direkte Besiedlung der Filtermedien verhindert (Figur 1 a). Alternativ kann das Entkeimungssystem direkt in die Sammelleitung des Produktwassers (3) in Figur 1 b (Umkehrosmose, Aktivkohle – sowohl gepresste Blöcke, als auch Granulat) eingebracht werden. So behandeltes Wasser ist keimfrei und aufgrund der gelösten Edelmetallionen gegen Rückverkeimung geschützt.

Bei Systemen mit Zwischenspeichertank (7) ist es vorteilhaft, das Entkeimungssystem zwischen Tank (7) und Dreiwegehahn (10) zu schalten, wie in Figur 1 c dargestellt ist.

Abhängig von der Ausgangsbelastung und den allgemeinen Situationen können die Möglichkeiten kombiniert werden. In der Regel genügt allerdings eine der drei Möglichkeiten, um bei Stadtwasser-Nachbehandlungsanlagen oder bei Brunnenwasser einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten. Bei Anlagen ohne Tank kommen insbesondere die den Figuren 1 a, b gezeigten Varianten zum Einsatz, während bei Anlagen mit Tank bevorzugt die in Figur 1 c dargestellte Variante beziehungsweise deren Kombination eingesetzt wird.

**b) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen in Luftbefeuchtern, Warmwasser- und Tanksystemen oder in geschlossenen Systemen**

In den in den Figuren 2 a und b dargestellten Anwendungsbeispielen wird das erfindungsgemäße Entkeimungssystem überwiegend in geschlossenen Systemen (Figur 2 a) oder in quasi-geschlossenen Systemen wie Speichertanks (Batch-Betrieb) eingesetzt, wobei es vorzugsweise direkt in den Tank eingebracht wird.

In Luftbefeuchtern, Klimaanlage, Warmwassertanks oder Untertischboilern, Wassertanks (Camping) oder in Wasserbetten wird mit der Zeit ein starkes Anwachsen der Mikrobiologie beobachtet. Dies führt zu Gesundheitsgefährdungen (Luftbefeuchter, Wassertanks etc.) oder zu einem erhöhten Wartungsbedarf (Austausch des Wassers in Wasserbetten, weil sich aufgrund mikrobiologischer Aktivitäten Gasblasen bilden). Dies kann durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Systems mit Silber-/Kunststoffgewebe als Basismaterial beziehungsweise durch Einsatz eines erfindungsgemäßen Systems mit Silberwolle als Basismaterial verhindert werden (Figur 2). Hierbei können die Materialien auf Silberbasis entweder direkt beziehungsweise in wasserdurchlässigen Gehäusen eingebracht werden (Figur 2 a). Bei entsprechenden Luftbefeuchterarten kann das erfindungsgemäße System auf Silber-/Kunststoffgewebebasis auch direkt auf die Filtermatten (5) in Figur 2 b gelegt werden. Zum Schutz gegen Legionella können zusätzlich behandelte Cu-Fäden eingewoben werden.

c) **Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe  
bzw. Silberwollen zur dezentralen Trinkwasserdesinfektion  
- "Dritte Welt"**

Hygienisch einwandfreies Trinkwasser ist in der „Dritten Welt“ nur eingeschränkt verfügbar. Angesichts fehlender Infrastrukturen muss eine einfache, dezentrale Trinkwasseraufbereitung zur Verfügung gestellt werden. Hierfür können erfindungsgemäß behandelte Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen vorteilhaft eingesetzt werden. Im einfachsten Fall wird hierzu das erfindungsgemäß behandelte Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise die Silberwolle in den entsprechend bestückten Vorratsbehälter - Wassergefäß - gegeben und die Gefäße anschließend mit dem geschöpften Brunnen- oder Flusswasser aufgefüllt (Figur 3 „einfachste Variante“). Bei entsprechenden Einwirkzeiten des Entkeimungssystems kann auch mikrobiell hoch belastetes Wasser entkeimt werden. Damit eignen sich die erfindungsgemäßen Entkeimungssysteme nicht nur für die Verhinderung einer Rückverkeimung, sondern auch zur Aufbereitung von Trinkwasser. In einfachen Fällen genügt das mehrstündige Aufbewahren von geschöpftem Oberflächen- oder Brunnenwasser in Flaschen, Kanistern oder anderen Gefäßen.

Wird Regenwasser in Zisternen gesammelt, dann kann man eine entsprechend behandelte Menge Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwolle in die Zisterne beziehungsweise in den Auslauf (sofern vorhanden) einbringen (Figur 3).

Die Trinkwasserdesinfektion mit den erfindungsgemäß behandelten Silber-/Kunststoffgeweben beziehungsweise Silberwollen kann mit anderen Technologien kombiniert werden. So stellt diese Technik zusammen mit einer Wasserpumpe und einem einfachen Filtersystem, wie zum Beispiel einer Kombination aus Sand- und Aktivkohlefilter, eine vollständige, einfach zu handhabende Wasseraufbereitungsanlage dar (Figur 3 „einfaches Kombiverfahren“). Abhängig von den technischen Gegebenheiten sind weitere Kombinationen realisierbar.

**d) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe in der Medizintechnik**

Silber kann aufgrund seiner antibakteriellen Wirkung auch in vielen Bereichen der Medizin eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Systeme mit Silber-/Kunststoffgeweben als Basismaterial, die durch Verwendung entsprechender Fäden auch elastische Eigenschaften aufweisen können, lassen sich auch in folgenden Bereichen vorteilhaft einsetzen:

1. In Analogie zu Gewebeschläuchen kann das antimikrobiell wirkende Silber-/Kunststoffgewebe in Dialyseschläuche, Katheter, Kunststoffkanülen, Infusionsschläuche, Spritzenports, mikrochirurgische Instrumente, Sonden etc. als Keimschutz eingezogen werden.
2. Antiseptischer Überzug an Türen, Telefonen, Ventilen (Tropfenregulierung Infusion) etc..
3. Handschuhgewebe beziehungsweise Mundschutzeinlagen zur Verhinderung einer Keimverschleppung durch Personal bzw. als Ansteckungsschutz für das Personal.
4. Wundverbände, Kompressen, Pflaster etc. Bei Bedarf in Kombination mit Aktivkohle (zum Beispiel riechende, offene Wunden beziehungsweise Aktivkohle als Speicher zur langsamen Abgabe von zuvor an der Aktivkohle absorbierten Medikamenten), Einsatz von Silber-Kohlenstoffäden-Gewebe.
5. Als sterile, für den Dauereinsatz geeignete anzeigende Sonde in Kombination mit Sensorfäden (zum Beispiel Prinzip Immunoassay).

**e) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe zur Konservierung wasserbasierender Emulsionen und Dispersionen**

Wasserbasierende Kühlschmierstoffe oder lösungsmittelfreie Farben auf Wasserbasis werden durch Mikroorganismen rasch zersetzt. Deshalb müssen diesen Konservierungsstoffe zugegeben werden. Diese bioziden Stoffe können im direkten Hautkontakt - als Aerosol oder gasförmig - Allergien oder andere Gesundheitsbeschwerden auslösen. Außerdem ist im Falle der Kühlschmierstoffe eine laufende Kontrolle und Nachdosierung erforderlich, beim regelmäßigen Austausch dieser Kühlschmierstoffe fallen kostenintensive Abwässer an.

Durch den Einsatz obiger Silber-/Kunststoffgewebe ist es möglich, wasserbasierende Emulsionen beziehungsweise Dispersionen lange Zeit keimfrei zu halten. So genügt bei den permanent umgewälzten Kühlschmierstoffen das Einbringen eines mit diesem Gewebe beschickten Filters in den Kreislauf. Bei in Behälter abgefüllten Dispersionen - zum Beispiel Wandfarben - ist destilliertes Wasser einzusetzen, welches zuvor mit diesen Silber-/Kunststoffgeweben behandelt wurde. Ergänzend kann ein dünnes, wiederverwendbares Vlies dieses Gewebes auf die Oberfläche der Dispersion gelegt werden. Dies dient als zusätzliche Keimsperre gegen das Eindringen von Bakterien über die Deckelöffnung.

**f) Einsatz oberflächenbehandelter Silber-/Kunststoffgewebe beziehungsweise Silberwollen im Haushalts- und Lebensmittelbereich**

Bei der Verarbeitung von und beim Umgang mit Lebensmitteln, in Küchen sowie im Haushalt können erfindungsgemäß hergestellte Silber-/Kunststoffgewebe zur Einhaltung der erforderlichen Hygiene beitragen. Sie können großflächig Arbeitsflächen und Böden schützen und in den Boden von Auftauf Gefäßen eingebracht die beim Auftauen von Geflügel bestehende Salmonellengefahr mindern. In Handschuhe eingebracht

verhindern sie die Übertragung beziehungsweise Verschleppung von Keimen.

Sie können weiterhin als dauerhygienisches Filter- und Siebmaterial dienen, in Bürsten (auch Zahnbürsten), Schwämmen, Putzlappen etc. die Besiedlung mit schädlichen Mikroorganismen verhindern beziehungsweise reduzieren und als Einlagen in Schuhen oder im Unterachsel- beziehungsweise Schambereich die mikrobiell bedingte Geruchsbildung bekämpfen.

Weiterhin lassen sich durch oberflächlich aufgebrachte Gewebe zum Beispiel Wände (direkt unter Tapete) und Blumentöpfe (direkt auf Erde) sowie sonstige, vor feuchtebedingtem Pilzbefall zu schützende Güter beziehungsweise Lebensmittel durch einfaches Abdecken schützen.

#### **g) Einsatz oberflächenbehandelter Silberpulver**

Wie bereits dargelegt, können oberflächenbehandelte Edelmetall-, insbesondere Silberpulver zur Beschichtung einer Vielzahl von Oberflächen eingesetzt werden. Auch können die erfindungsgemäß behandelten Pulver in Kunststoffmatrizen eingebettet oder den bekannten Verfahren der Pulvertechnologie verarbeitet werden, um antimikrobiell wirkende Gegenstände bereitzustellen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

##### 1. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus Silberdraht

Ein Silberdraht mit einem Durchmesser von 0,05 bis 0,5 mm wird zunächst platt gewalzt, um die Oberfläche zu vergrößern. Anschließend wird er etwa drei bis fünf Sekunden in einer sauren wässrigen Lösung,

die als Säure eine Verbindung mit Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5 und/oder Schwefel in der Oxidationsstufe + 6 und/oder Sauerstoff in der Oxidationsstufe - 1 umfasst, behandelt, mit Leitungswasser abgespült und in einer  $\text{Cl}^-$  und/oder  $\text{Br}^-$  umfassenden Lösung über Nacht gelagert.

Die Herstellung des Entkeimungssystems kann auch in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Hierbei wird Silberdraht, gegebenenfalls platt gewalzt, der sich auf einer Spule befindet, kontinuierlich abgewickelt und durch die saure wässrige Lösung, vorzugsweise eine konzentrierte Lösung einer Oxosäure der Elemente der V - VII Hauptgruppe der zweiten und dritten Periode in deren höchsten Oxidationsstufe, circa drei bis fünf Sekunden hindurchgeführt.

In einem weiteren Bad mit Leitungswasser wird der oxidierte Silberdraht „abgeschreckt“ und anschließend in eine Salzlösung überführt.

## 2. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus einem Silber/Polypropylengewebe

Ein Gewebe aus Polypropylenfäden mit Silberfäden wird circa 3 bis 5 Sekunden in der sauren Lösung und anschließend in Leitungswasser und der Salzlösung gemäß Ausführungsbeispiel 1 behandelt, wodurch die Oberfläche der Silberfäden im wesentlichen oxidiert wird. Ein Teil der  $\text{Ag}^+$ -Ionen werden in das Polypropylen infiltriert, so dass in diesem System zusätzlich zu den  $\text{Ag}^+$ -Ionen auf der Silberoberfläche auch leicht verfügbare  $\text{Ag}^+$  in dem PP-Gewebe zur Verfügung stehen und die wirksam entkeimende Oberfläche im Vergleich zu reinem Silberdraht vergrößert ist.



### 3. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems mit Kohlefaser/Silbergewebe

Ein Kunststofffaden-/Silberdraht-Mischgewebe wird thermisch in ein Kohlefaser/Silberdraht-Mischgewebe umgesetzt. Anschließend wird gemäß dem Ausführungsbeispiel 1 verfahren.

### 4. Ausführungsbeispiel: Herstellung eines Entkeimungssystems aus behandeltem Silberpulver

Anstelle des Silberdrahts gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird kommerzielles Ag-Pulver eingesetzt, das zunächst deglomeriert und dann im Bereich von Sekunden bis Minuten in die saure wässrige Lösung gegeben wird. Anschließend wird abgetrennt, gewaschen und das gewaschene Pulver über Nacht in der  $\text{Cl}^-$  und/oder  $\text{Br}^-$  umfassenden Lösung gelagert.

### 5. REM-Aufnahme der Oberfläche eines Entkeimungssystems

Um die Silberoberfläche mittels REM-Aufnahmen zu untersuchen, wurde aus einem gemäß Ausführungsbeispiel 2 hergestellten Entkeimungssystem (Polypropylen/Silberfaden; Salzbad: Kochsalzlösung) Polypropylen entfernt und der verbleibende Silberfaden mit der oxidierten Oberfläche untersucht. Die REM-Aufnahme ist in **Figur 4** dargestellt. Der Balken im unteren Bereich der REM-Aufnahme entspricht 20  $\mu\text{m}$ .

Die Aufnahme zeigt eine dünne, amorphe und poröse Oberflächenschicht, deren Dicke voraussichtlich im Submikrometer-Bereich liegen dürfte. Bei den dunklen Bereichen unter der amorphen Oberflächenschicht dürfte es sich um den blanken Silberdraht handeln. Die REM-Aufnahme zeigt weiterhin kristalline Silber-Verbindungen (zum Beispiel  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  etc.) auf der Oberfläche.

Das erfindungsgemäße Entkeimungssystem zeichnet sich somit durch eine heterogene, extrem große Oberfläche aus, und es sind Bereiche unterschiedlicher Aktivität vorhanden (amorphe und kristalline Bereiche). Die Redox-Aktivitäten der im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche stehenden amorphen beziehungsweise kristallinen Oberflächenregionen sind ebenfalls unterschiedlich. Hierdurch lässt sich insgesamt die Einstellung des Gleichgewichts (Kinetik) als auch die Gleichgewichtskonzentration selbst (Thermodynamik) steuern.

## 6. Praxistests

### I. Aktivkohlefilter

Untersuchungsobjekt: Ein gemäß Ausführungsbeispiel 3 auf der Basis von Kohlefaser/Silbergewebe hergestelltes Entkeimungssystem befand sich im Produktwasser-Sammelkanal (Fig. 1b). Nach vierwöchiger Standzeit wurde eine Probe des in der Entnahmeleitung befindlichen Stagnationswasser sowie, nach Vorlauf, gefiltertes Wasser untersucht. Die Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

Parameter	Stagnationswasser	Gefiltertes Wasser	Speisewasser
Kolonienzahl	<b>165/62</b>	0/0	0/0
Silbergehalt	0,007 mg/l	0,005 mg/l	< 0,001 mg/l

Die Richtwerte für das gefilterte Wasser werden eingehalten. (Wäre der Filter nicht geschützt gewesen, dann wäre er durch Mikroorganismen besiedelt und somit auch das Wasser nach Vorlauf belastet).

Durch den Verkeimungsschutz wurde verhindert, dass, wie sonst üblich, Keime über die Entnahmeleitung eindringen und den Filter besiedeln konnten.

## II. Umkehrosmoseanlagen

Untersuchungsobjekt: Haus-Osmoseanlage mit Tank, im Betrieb verkeimt. Das produzierte Osmosewasser war für den menschlichen Verzehr ungeeignet. Nach Einbringen des Verkeimungsschutzes (vgl. Figur 1 c, Ausführungsbeispiel 1) entsprach der bakteriologische Befund den Anforderungen der Trinkwasserverordnung.

Parameter	Ohne erfindungsgemäßes Entkeimungssystem	Mit erfindungsgemäßigem Entkeimungssystem
Kolonienzahl (20°C)	> 2000	10
Kolonienzahl (36°C)	> 500	20
Coliforme Keime	positiv	Negativ
Escherichia Coli	positiv	Negativ
Ergebnis	Alle Grenzwerte überschritten	Alle Grenzwerte eingehalten

Bei Osmosewasser liegen die Silberkonzentration systembedingt höher als bei nur über Aktivkohle gefiltertem Stadtwasser. Die Werte liegen zum Teil über dem allgemeinen Grenzwert von 0,01 mg/l, aber noch unterhalb des Grenzwertes von 0,08 mg/l für mit Silber behandeltem Trinkwasser. Die Silberkonzentration lässt sich auf Wunsch durch Zwischenschaltung eines »Modulators« beziehungsweise durch Variation der Zusammensetzung des Salzbadetes auf die Werte, wie sie in Beispiel I angeführt wurden, senken.

Es wurden vom Test-Anwender mehrere Osmoseanlagen bestückt, welche laufend zum Beispiel durch Gesundheitsämter kontrolliert wurden. Bis zum Ende des Prüfzeitraumes, also nach über vier Jahren Einsatz, wurde bei keiner der überwachten Anlagen ein Nachlassen der Wirkung beobachtet. In dieser Zeit fanden keinerlei Wartungsarbeiten oder gar ein Materialaustausch statt.

Somit zeigen die Praxistests, dass mit dem erfindungsgemäßen Entkeimungssystem ein zuverlässiger Langzeitschutz gegen Verkeimung in Trinkwasseranlagen etc. aufgebaut werden kann. Gleichzeitig beweisen die Ergebnisse, dass mit diesen Materialien nicht nur ein Rückverkeimungsschutz aufgebaut werden kann, sondern auch bakteriologisch hochbelastetes Wasser problemlos zu entkeimen ist und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung, auch im Hinblick auf eine Belastung des Trinkwassers mit Silberionen, erfüllt werden. Somit kann das erfindungsgemäße Entkeimungssystem auch zur Trinkwasseraufbereitung bakteriologisch belasteter Oberflächenwässer, Brunnen etc. eingesetzt werden.

[ ]

### **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Entkeimungssystems, insbesondere zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Edelmetalloberfläche eines Edelmetall umfassenden Basismaterials zunächst in einer sauren Lösung oxidiert und anschließend in einer wässrigen Salzlösung behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Kupfer, Silber oder Gold ist.
3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial ein massiver Körper aus Edelmetall oder eine Edelmetall umfassenden Legierung, ein Edelmetall-Draht, Edelmetallwolle, Edelmetall-Gestrick oder -Gewebe,

ein mit Edelmetall beschichteter Träger oder ein Mischgewebe oder -gestrick aus Edelmetall, insbesondere mit Kunststoff und/oder Kohlefaserfaden oder ein Edelmetallpulver, ein Edelmetallpulver umfassender Formkörper oder eine Edelmetallpulver umfassende Beschichtung ist.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure Lösung einen pH-Wert kleiner 1 aufweist und/oder Wasser umfasst und/oder die saure Lösung oxidierende anorganische oder organische Säuren und/oder Mischungen nichtoxidierender Säuren mit wasserlöslichen Oxidationsmitteln umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die saure Lösung Säuren umfasst, die Stickstoff in der Oxidationsstufe + 5, Schwefel in der Oxidationsstufe +VI, die Halogenide Chlor, Brom und Iod in der Oxidationsstufe + 5 oder + 7, Bor in der Oxidationsstufe + 3, Mangan in der Oxidationsstufe + 7 und/oder Sauerstoff in der Oxidationsstufe - 1 oder - 2 umfassen.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzlösung Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Bromid, Permanganat, Chlorat, Perchlorat, Percarbonat, Persulfat, Iodat, Periodat, Perborat, Oxalat, Bromat und/oder Perbromat-Ionen und/oder Anionen pharmakologisch wirksamer Edelmetallverbindungen umfasst.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Salzlösung schwach sauer (pH-Wert > 4) bis alkalisch (pH-Wert circa 11), besonders bevorzugt neutral oder alkalisch, ist und/oder die wässrige Salzlösung und/oder die saure Lösung 0,1 Gew.% bis gesättigt beziehungsweise konzentriert sind und/oder die wässrige Lösung frei von Ammoniumverbindungen oder Sulfid-Ionen ist.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial nach der Oxidation und vor der Behandlung in der Salzlösung mit Wasser, insbesondere Leitungswasser, abgeschreckt wird.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation der Edelmetalloberfläche in der sauren Lösung und/oder das Abschrecken mit Wasser und/oder die Behandlung in der Salzlösung in einem Temperaturbereich zwischen 10° und 130° C, vorzugsweise bei weniger als 80° C und besonders bevorzugt bei 20° C  $\pm$  5° C erfolgt.
10. System zur Entkeimung von Trink- und Brauchwasser, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Basismaterial gemäß Anspruch 3 umfasst, die Oberfläche des Edelmetalls wenigstens teilweise oxidiert ist und das oxidierte Edelmetall an der Oberfläche als schwerlösliches Edelmetallsalz oder als Gemisch von Edelmetallsalzen unterschiedlicher Löslichkeit vorliegt und bei der Entkeimung von der Oberfläche abgegebene Edelmetall-Ionen aus dem Edelmetall des Basismaterials nachgeliefert werden, wobei das Edelmetall vorzugsweise Silber ist.
11. System nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die schwerlöslichen Edelmetallsalze oder das Gemisch von Edelmetallsalzen Edelmetalloxide, -hydroxide, -carbonate, -chloride, -bromide, permanganate, -chlorate, -perchlorate, percarbonate, persulfate, -iodate, -perjodate, -perborate, -oxalate, -bromate, -perbromate und/oder pharmakologisch wirksame Edelmetallverbindungen umfasst.
12. System nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Edelmetalls kristalline und amorphe Edelmetallsalze umfasst.

13. System nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die kristallinen und amorphen Edelmetallsalze im direkten Kontakt zueinander und im direkten Kontakt zur blanken Silberoberfläche stehen, so dass sich insgesamt folgende Regionen unterschiedlicher Redoxaktivität und Löslichkeit ausbilden: i) über Poren der amorphen Schicht zugängliche reine Silberoberfläche, ii) amorphe Edelmetallsalzschrift, iii) kristalline Edelmetallsalzschrift, iv) Kontaktzone Silber - amorphe Edelmetallsalzschrift, v) Kontaktzone Silber - kristalline Edelmetallsalzschrift, vi) Kontaktzone amorphe Edelmetallsalzschrift - kristalline Edelmetallsalzschrift, vii) Kontaktzone Silber - amorphe Edelmetallsalzschrift - kristalline Edelmetallsalzschrift.
14. System nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Funktionsfäden wie Aktivkohle oder Sensorfäden umfasst.
15. System nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Basismaterial ein Edelmetallpulver ist und das behandelte Edelmetallpulver zur Beschichtung von Oberflächen, als solches oder im Gemisch mit metallischen und/oder nichtmetallischen Pulvern in antimikrobiellen Formkörpern gepresst oder in bekannten Verfahren der Pulvertechnologie eingesetzt wird.
16. Verwendung eines Systems zur Entkeimung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 15 in der Medizintechnik, zur Konservierung wasserbasierender Emulsionen, Suspensionen und Dispersionen oder für den Bereich der persönlichen, Haushalts- und Lebensmittelhygiene, in der Umwelttechnik und/oder als Materialschutz.



Fig. 1

## Einsatz-Beispiele

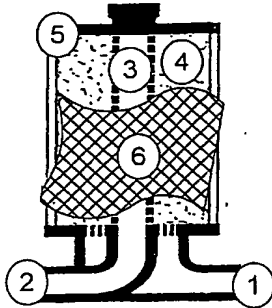


Fig. 1a

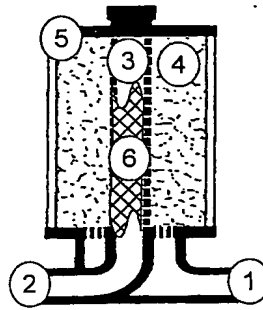


Fig. 1b

- |  |                                |
|--|--------------------------------|
| (1) Zulauf: Stadt-, Brunnen- o. Oberflächenwasser                | (2) Ablauf: gereinigtes Wasser |
| (3) Sammelkanal gereinigtes Wasser                               | (4) Filtermedium               |
| (5) Filtergehäuse  | (6) Silbergewebe oder -wolle   |
| (7) Speichertank   | (8) Entnahmestelle             |
| (9) Filterkartusche  | (10) Dreiwegehahn              |
| (M) Modifier, wenn Filtermedium = Umkehrosmosemembran - optional |                                |

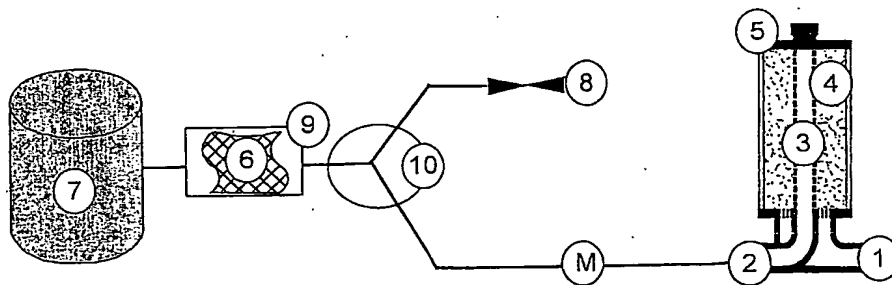
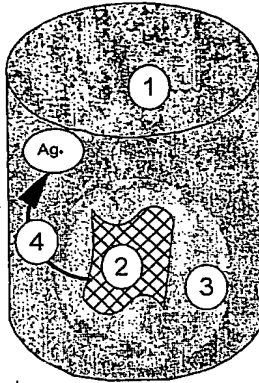


Fig. 1c

Fig. 2

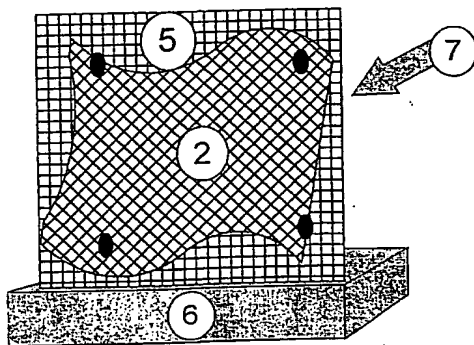
## Einsatz-Beispiele



Verkeimungsschutz durch Silberung des Wassers in

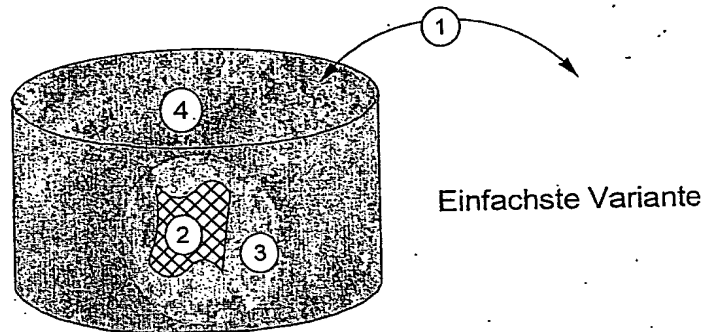
- Tanks.
- Offenen Systemen wie Luftbefeuchtern, Zimmerbrunnen, ...
- Umwälzanlagen (auch Aquarium).
- Filtersystemen.
- Warmwasserbereitern.
- Wasserbetten.
- Allgemein: Geschlossene Systemen.

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| ① Tanksystem, Warmwasserbereiter, Reservoir, ... | ② Silbergewebe oder -wolle |
| ③ Wasserdurchlässiger Behälter/Beutel            | ④ Freigesetzte Silberionen |
| ⑤ Filtermatte                                    | ⑥ Wasserreservoir          |
| ⑦ Blasrichtung Lüfter                            |                            |

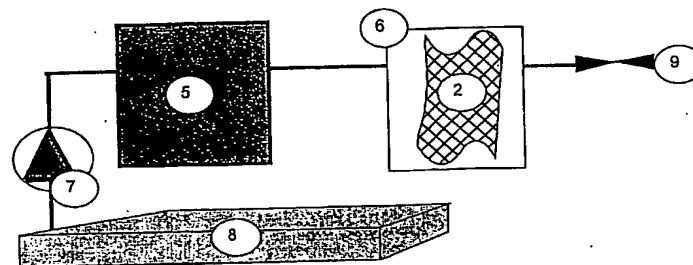


Beispiel Klimanlagen/Luftbefeuchter  
- direkter Schutz relevanter Komponenten

Fig. 3 Einsatz-Beispiele „Dritte Welt“



- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| ① Schöpfwasser                        | ② Silbergewebe oder -wolle   |
| ③ Wasserdurchlässiger Behälter/Beutel | ④ Tank, Faß, Krug, Zisterne, ...   |
| ⑤ Partikel- und Schadstoffentfernung  | ⑥ Filterkartusche  |
| ⑦ Pumpe mit Grobfilter                | ⑧ Wasserquelle: Brunnen, Fluss, Zisterne, Reservoir für Schöpfwasser, See, ... |
| ⑨ Wasserhahn                          |  |

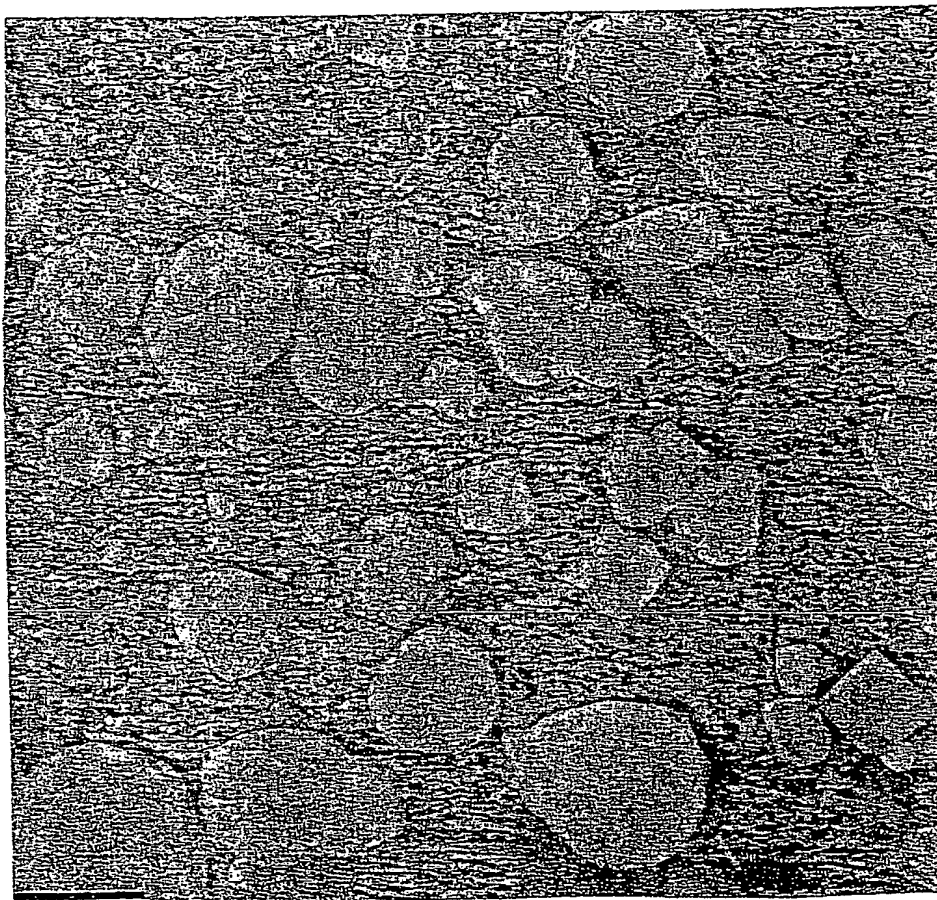


Einfaches Kombi-Verfahren zur Trinkwassergewinnung aus Oberflächengewässern, Brunnen etc..

4/4

Fig. 4

REM-Aufnahme



20 μm

Rec'd PCT/PTO 19 OCT 2004

10/511962

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 03/03917

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C02F1/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C02F A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 29 082 A (STADELMANN HEINZ W) 3 January 2002 (2002-01-03) cited in the application page 2, line 48 - line 54; figures 1-5 ---	1-3, 10, 16
A	WO 00 56371 A (COOLING MARTYN ; JONES ALFRED (GB); KNITMESH LTD (GB)) 28 September 2000 (2000-09-28) the whole document ---	1-16
A	AU 504 777 B (THOMAS N F) 25 October 1979 (1979-10-25) the whole document ---	1-16
A	EP 0 911 297 A (KING JOSEPH A) 28 April 1999 (1999-04-28) the whole document ---	1-16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  9 July 2003		Date of mailing of the international search report  15/07/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Liebig, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 03/03917

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 915 955 A (GOEMOERI JANOS) 10 April 1990 (1990-04-10) the whole document -----	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 071339 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 19 March 1996 (1996-03-19) abstract -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10029082	A	03-01-2002	DE 10029082 A1	03-01-2002
WO 0056371	A	28-09-2000	AU 3308700 A WO 0056371 A1	09-10-2000 28-09-2000
AU 504777	B	25-10-1979	AU 504777 B2 AU 2157677 A	25-10-1979 03-08-1978
EP 0911297	A	28-04-1999	US 6217892 B1 CA 2250379 A1 DE 69810735 D1 EP 0911297 A1 US 2002081325 A1 US 6190547 B1 US 6383507 B1	17-04-2001 24-04-1999 20-02-2003 28-04-1999 27-06-2002 20-02-2001 07-05-2002
US 4915955	A	10-04-1990	CH 673225 A5 AT 389802 B AT 176487 A AU 590379 B2 AU 6785487 A BE 1000083 A7 BR 8701885 A CA 1288334 C CZ 8702804 A3 CZ 9602925 A3 DE 3620609 A1 DE 3645266 C2 DK 204587 A ES 2004931 A6 FR 2597347 A1 GB 2189394 A ,B GR 870601 A1 HU 45383 A2 IN 168298 A1 IT 1216911 B JP 2089259 C JP 8002769 B JP 62255401 A JP 2604569 B2 JP 8225418 A MX 169758 B NL 8700749 A ,B, NZ 220008 A PH 22798 A SE 468968 B SE 8701500 A SK 280487 A3	28-02-1990 12-02-1990 15-07-1989 02-11-1989 29-10-1987 02-02-1988 02-02-1988 03-09-1991 12-02-1997 15-04-1998 05-11-1987 04-05-1995 23-10-1987 16-02-1989 23-10-1987 28-10-1987 17-08-1987 28-07-1988 09-03-1991 14-03-1990 02-09-1996 17-01-1996 07-11-1987 30-04-1997 03-09-1996 23-07-1993 16-11-1987 27-03-1990 12-12-1988 26-04-1993 23-10-1987 08-07-1998
JP 08071339	A	19-03-1996	NONE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**